

(11)Publication number:

06-048742

(43)Date of publication of application: 22.02.1994

(51)Int.CI.	C01G 53/00	
	C01G 9/00	
	CO1G 15/00	•
	CO1G 45/00	
	C01G 49/00	
	CO1G 51/00	

(21)Application number : 04-219836

(71)Applicant:

NITTO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

27.07.1992

(72)Inventor: NARI

NARITA EIICHI

YAMAGISHI TOSHIHIDE

(54) INTERLAMINAR COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an interlaminar compound containing a non-charged organic substance instead of an anion between layers of a layered double hydroxide having an hydrophobic surface.

CONSTITUTION: A micellar organic anionic surfactant and a non-charged organic substance are contained between layers comprising a layered double hydroxide of the formula as a base layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48742

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵		識別記号	庁内整理番号	FΙ		技術表示	箇所
C 0 1 G 53/00 9/00		Α					
		В					
	15/00	В					
	45/00						
	49/00	Z					
				審査請求	未請求	請求項の数6(全 13 頁) 最終頁に	続く
(21)出願番号		特顯平4-219836		(71);	出願人	000003953	
						日東化学工業株式会社	
(22)出願日		平成 4年(1992) 7月	[27日			東京都千代田区丸の内1丁目5番1号	
				(72)	発明者	成田 榮一	
						青森県八戸市大字田面木字上野平16-	1 -
						106	
		•		(72)	発明者	山岸 俊秀	
						青森県八戸市吹上三丁目10-50	
				(74)	代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)	

(54)【発明の名称】 層間化合物

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、アニオンではなく、非電荷 有機物質を疎水性表面をもつ層状複水酸化物の層間に含 有せしめた層間化合物の提供にある。

【構成】 次式(1)

【化1】

で表わされる層状複水酸化物を基本層とする層間に、ミセル状有機アニオン界面活性剤および非電荷有機物質を含有している層間化合物。

【特許請求の範囲】 【請求項1】 次式(I) 【化1】

 $(I)^{X^{+}}M_{X}^{X^{+}}(OH)_{2}$

(式中、M²⁺: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

M^{a+}: Al, Fe, Cr, Co, In)

で表わされる層状複水酸化物を基本層とする層間に、ミセル状有機アニオン界面活性剤および水を含有している 層間化合物。

【請求項2】 請求項1記載の層間化合物の基本層の層間に、さらに非電荷有機物質をインターカレーションさせた層間化合物。

【請求項3】 有機アニオン界面活性剤が、ラウリン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウムおよびnードデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムよりなる群から選ばれたものである請求項1または2記載の層間化合物。

【請求項4】 非電荷有機物質がベンジルアルコール、リナロール、バニリン、クレゾール、フェノールおよび チオールよりなる群から選ばれたものである請求項2または3記載の層間化合物。

【請求項5】 前記(I)で表わされる層状複水酸化物を基本層とする層間に、炭酸イオンおよび水を含有させた層間化合物を加熱分解し酸化物固容体を形成し、該酸化物固容体を有機アニオン界面活性剤ミセルの存在下に再水和せしめることを特徴とする請求項1記載の層間化合物の製造法。

【請求項6】 請求項1記載の層間化合物に非電荷有機物質をインターカレーションさせることを特徴とする請求項2、3または4記載の層間化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、層間化合物、特に有機 アニオン界面活性剤ミセルを存在させた層状複水酸化物 の層間に非電荷有機物質を含有せしめた層間化合物、お よびその製造法に関するものである。

[0002]

【従来技術】層状複水酸化物は本願前公知のものであるが、従来の層状複水酸化物はアニオンでなければインターカレートすることができず、その用途が限られていた。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アニオンではなく、非電荷有機物質を疎水性表面をもつ層状複水酸化物の層間に含有せしめた層間化合物の提供にある。

[0004]

【構成】本発明は、層状複水酸化物(Layered Double Hydrox-ide;以後LDHと略)の層間に非電荷有機物質、例えばベンジルアルコール、リナロール、バニリン、クレゾール、フェノール、ヒノキチオールなどのアルコール類、アルデヒド類を吸着せしめたものに関する。従来、LDHは制酸剤、プラスチックあるいはゴム等の添加剤として用途が拡大しつつある、次式(I)で示されるような不定比化合物として知られている。

【化2】.

$$(M_{1-x}^{2+}M_{x}^{2+}(OH)_{2})^{x+}(A_{x/n}^{n-}\cdot ZH_{2}O)^{x-}$$
 (1)

(式中、M²⁺: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属

[M^{2*}は、以下、M(2+)と表示することがある。]

M³+: Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属

[M³*は、以下、M (3+)と表示することがある。]

 $A^{n-}: OH^{-}, F^{-}, Cl^{-}, NO_{3}^{-}, SO_{4}^{2-}, CO_{3}^{2-}, Fe(CN)_{6}^{4-},$

CH₃COO⁻,V₁₀O₂₈ 等の

n価のアニオン

 $(A^{n-}$ は、以下、A(n-)と表示することがある。]

但し、xは0.2≤x≤0.33

nは整数、Zは乾燥温度により異なるが、その値は O<Z<1)

上式(I)で示されるLDHの結晶構造を模式的に図1

に示す。その概略は、ブルーサイト (Mg (OH) 2)

類似の正の電荷をもつ二次元基本層とアニオンおよび層間水から成る負の電荷をもつ中間層とから成る積層構造化合物である。基本層ではM(3+)がM(2+)を最大M(2+):M(3+)=2:1のモル比まで置換し、その置換量に比例して正の電荷量が決まる。このプラス電荷を中間層のアニオンが中和して結晶全体としての電気的中性を保ち、中間層のアニオンが占めた残りのスペースは層間水で満たされている。従ってA(n-)はイオン交換性であり、層間水は可逆的に脱離・吸収する。LDHの層間に働く結合力はゼオライトのような網目構造を形成する化学結合に比べて極めて弱い。従って、この結合を破って層間に異種の分子、原子、イオン

が入り込むことができる。この反応をインターカレーション(Inter-calation)といい、得られた物質を層間化合物という。このうちMg-A1系炭酸型LDMは、500C以上で処理すると、脱水と脱炭酸が起こり $A1_2O_3$ がMgOに固溶したNaC1型MgOが生成する。この固溶体は少なくとも700Cまで安定であり約900Cで $MgA1_2O_4$ (スピネル)とMgOに変る。この(Mg-A1)〇固溶体は水と反応して、元のLDH構造に戻る。この炭酸型層状複水酸化物の熱分解と再水和反応の反応式を次に示す。

【化3】

炭酸型層状複水酸化物の熱分解と再水和反応

〔熱分解〕

$$[M_{S_{1-x}} A 1_{x} (OH)_{2}] (CO_{3})_{x/2} =$$

$$(1+x/2) M_{S_{2(1-x)/(2+x)}} A 1_{2x/(2+x)} \square_{x/(2+x)} O$$

$$+x/2 CO_{2} + H_{3} O$$
(1)

[再水和]

$$(1+x/2) \operatorname{Mg}_{2(1-x)/(2+x)} \operatorname{Al}_{2x/(2+x)} \square_{x/(2+x)} \circ$$

$$+x/n \operatorname{A}^{n-} + (1+x/2) \operatorname{H}_{2} \circ =$$

$$(\operatorname{Mg}_{1-x} \operatorname{Al}_{x} (\operatorname{OH})_{2}) \operatorname{A}_{x/n} + x \operatorname{OH}^{-}$$

(2)

この際、純水の系であれば層間アニオンとして〇H⁻が 入り、アニオンを共存させておけばそのアニオンを層間 アニオンとして取り込む。LDHはイオン半径が小さい 程、高いアニオン選択性を示す。例えば1価アニオンの 序列は

【化4】OH¯≒F¯>C1¯>Br¯>NO₃¯>1¯ の如くなる。勿論多価アニオンになる程選択性は高くな る。 CO_3^{2-} に対する選択性は特に高い。しかしなが ら、従来のLDHは、アニオンでなければインターカレ ートすることができないため層間に電荷のないものを取 り込んだ例はまだ無い。そこで本発明者等は層間に有機 アニオン界面活性剤を吸着させ(1次層間化合物と呼 ぶ) これに疎水結合で電荷のないアルコール類やアルデ ヒド類を吸着(二次層間化合物と呼ぶ)させる試みを行 った。前記二次層間化合物は、炭酸型LDHの熱分解物 (以下OSという) をラウリン酸ナトリウム (CH 3 (CH₂)₁₀COONa]、ドデシル硫酸ナトリウム [CH₃ (CH₂) 11 SO₃Na]、n-ドデシルベンゼ ンスルホン酸ナトリウム $(C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na)$ 等の有機アニオンの存在下、再水和させることによって 得られる一次層間化合物の層間に非電荷有機物質を吸着 させることによって製造することができる。以下、本発 明を実施例に基づき具体的に説明する。

[0005]

【実施例】1. Mg-Al系炭酸型LDHの合成および酸化物固溶体の生成

(1) 試薬として以下のものを使用した。

Mg(2+)成分:塩化マグネシウム水和物 MgC1 $_2\cdot H_2O$

A 1 (3+) 成分:塩化アルミニウム水和物 A 1 C 1 3・H₂O

中間層成分:炭酸ナトリウム Na₂CO₃ pH調整 :水酸化ナトリウム NaOH

(2) 合成操作

2 M Na₂CO₃溶液350mlを2リットルビーカーに入れ、恒温槽で40℃に保ちながら金属イオン溶液(1 M MgCl₂溶液400ml+1 M AlCl₃溶液200ml)を滴下する。反応液はマグネティックスターラーでかきまぜながら2 M NaOH溶液でpH10に保持する。滴下後は1時間かきまぜて熟成させCl⁻がなくなるまでデカンテーションを繰り返す。固体生成物は遠心分離後、60℃で24時間、真空乾燥した。得られたLDHの化学組成を後記化学分析により求められたところ、

【化5】

 $Mg_{0.73}Al_{0.27}$ (OH) ₂ (CO₃) _{0.14}0. 39H₂O

で表されるものであることが判明した。また、X線回折の結果、該LDHのd₀₀₆, d₀₁₂がそれぞれ倍角に出ていることから、層状構造をとっていることが理解される(図2参照)。さらに、後記熱分析法による熱分析の結果を図3に示す。このLDHを500℃で2時間熱処理を行い、熱分解物(OS)を得た。該OSは、後記X線回折の結果、層状構造が破壊され結晶性の低い岩塩(NaC1)型の酸化物固溶体であることが判明した。上記合成プロセスを図4に示す。

2. 一次層間化合物の合成(LDH熱分解物による有機 アニオンのインターカレーション)。

上記OSは、再水和反応により有機アニオンを取り込み、LDH構造をとった。

- (1)吸着物としては、前記1.で得た熱分解物(OS)を使用した。また被吸着物としては以下の4種類のものを用いた。
- ラウリン酸ナトリウム CH_3 (CH_2) $_{10}COONa$ (以下、LAと略す)

ドデシル硫酸ナトリウム CH_3 (CH_2) $_{11}SO_3Na$ (以下、DOと略す)

ベンゼンスルホン酸ナトリウム $C_6H_5SO_3Na$ (以下、BSと略す)

n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム($C_{12}H_{25}$ $C_6H_4SO_3Na$ (以下、DBと略す)

(2) 吸着操作

- (i) 所定濃度の有機アニオン水溶液50m1にOSを 0.2gずつ添加し、窒素雰囲気下25℃で24時間振 とう後、遠心分離を行う。固体生成物は60℃で24時 間、真空乾燥を行った(図5参照)。
- (ii) 初濃度を種々変化させ前記吸着操作を行った。縦軸に吸着量、横軸に平衡濃度をとり、1 o g 1 o g プロットしたところ、LA, DO, DBの3種類は吸着量も多く、0.4 mm o 1 / 1 付近で折れ曲がった直線となった。BSは1本の直線となった。その結果を図6に示す。アニオンの吸着は、水溶液中のOH⁻と有機アニオンの競争反応であるため平衡濃度の低い所(OH⁻の相対量が多い所)では有機アニオンの吸着が妨げられるのである。
- (iii) 前記のようにして得られた一次層間化合物をX線回折を行った結果、該LDHの層間距離は、有機アニオンのサイズや濃度によって変化することが判明した。以下、LA型LDH、DO型LDH、DB型LDH及びBS型LDHについてのX線回折の結果を示す。

(イ) LA型LDH

LAの初濃度を薄い方から濃い方へと変化させた時のX線回折図を図7に示す。薄いものはLAがLDHの層間に横になって入っているため、d₀₀₃は7.7Åにしかならなかった。臨界ミセル濃度付近の場合を見ると、一部がミセルを形成しているため、d₀₀₃は38.7Åにもなっているのが分かる。また一部は横になって入って

いるため、一部層状構造が残っている。臨界ミセル濃度を超えると、d₀₀₃のピークがはっきりと現われた。このことから臨界ミセル濃度以上ではミセルを形成して層間に入ることが明らかになった。この特異な現象は今まで全く明らかになっていなかった。

(口) DO型LDH

DO型のX線回折図を図8に示す。DOの臨界ミセル濃度はLAよりも低いため低濃度でもこのような現象が現われている。

(ハ) DB型LDH

DB型のX線回折図を図9に示す。DBの臨界ミセル濃度は更に低いため、かなり低濃度でもd₀₀₃が約30Åとかなり広がっているのが分かる。

(二) BS型LDH

BS型のX線回折図を図10に示す。BS型では、高濃度でもこのような現象は見られず、また層状構造に変化は見られなかった。

以上4つの結果から、この得異な現象は界面活性剤のみに見られることが分かった。

- (iv) 熱分析法による前記各一次層間化合物の分析の結果を、図11および図12に示す。この一次層間化合物の熱分析の結果は、前記図3で示した炭酸型LDHに比較して重量減が大きく、また、発熱も多いため層間に有機アニオンが吸着していることが分かった。ベンゼン環のついたものは、重量減、発熱が他の2つに較べて多い。
- (v)前記各一次層間化合物を、IR測定によって調べた結果を図13に示す。LA型では、脂肪族飽和炭化水素、カルボン酸の特性吸収が見られた。DO型は、脂肪族飽和炭化水素、有機硫黄化合物の特性吸収など、他の2つについてもそれぞれ特徴的なピークが見られた。
- 3. 二次層間化合物の合成〔その1〕 (一次層間化合物へのベンジルアルコールのインターカレーション)

(1)被吸着物

ベンジルアルコール ($C_6H_5CH_2OH$) を用いた。

(2)吸着物

- (i) 4種類の一次層間化合物(有機アニオン濃度50 mmol/1で合成したLA型100mmol/1で合成したDO型、DB型、BS型LDH)を用いた。所定濃度のベンジルアルコール溶液50mlに前記(i)の各種有機アニオン型LDHを0.2g添加し、窒素雰囲気下25℃で24時間振とう後、遠心分離を行う。固体生成物は60℃で24時間真空乾燥を行った(図14参照)。
- (ii) UV光度計を用いた測定法ではDBとBSは紫外吸収が重なったため正確な値を測定することができなかった。そのためホストはLA型とDO型の2つに絞って、OS単独の場合と比較して調べた。ゲストにはベンジルアルコールを用いて種々初濃度を変化させ、吸着を行った。縦軸に吸着量、横軸に平衡濃度をとり10gー

logプロットしたところ3つとも直線が得られた。吸着量の単位をmg/g、吸着剤中に共通に含まれているAllmol当たりで比較したmmol/Almolと変えると1次層間化合物とOSのベンジルアルコールの吸着の差がかなりあるのが分かる。このことより一次層間化合物との疎水結合により、より多くのベンジルアルコールを取り込むことができるということが明らかになった(図15、16、17参照)。

(iii) 前記(ii) で得た等温吸着線はFreundlich式に適合したため、k値及びn値を求めた。k値をOSと比較するとg当たりではLAは14倍、DOは3倍、Almol当たりではLAは43倍、DOは5倍にもなっていることが分かる。このことからも1次層間化合物の特徴が出ている(表1参照)。

(iv) LA型LDH、DO型LDH、DB型LDHおよびBS型LDHにベンジルアルコールを吸着させた生成物をX線回折によって調べた結果を示す図18~21の

結果から明らかなように、前記各二次LDHは、一次L DHの場合と比較してその層間距離や構造が変化してい ないことがわかった。この結果から考えてベンジゼルア ルコールは、ミセルのすき間や、ミセル間のすき間に疎 水結合によって取り込まれているものと考えられる。な お、前記実施例では、Mg-Alの組合せについて具体 的に説明したが、Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu およびZnよりなる群れから選ばれた任意のM(2+) 金属と、AI、Fe、Cr、CoおよびInよりなる群 から選ばれた任意のM (3+) 金属を組合せたものであ ってもよい。また、前記層間中に有機アニオン界面活性 剤を含有せしめた一次層間化合物にインターカレートさ れる非電荷有機物質も、前記ベンジルアルコールに限ら れるものではなく、有機アニオン界面活性剤の形成する ミセルの種類等を考慮して適宜選択することができる (次項参照)。

【表 1 】

表1一次層間化合物によるベンジルアルコールの吸着におけるk, nの値

一次層間化合物	k	n	k	n	k	n
	(mg/g)	(-)	(mmol/mol)	(–)	(mmol/Almol)	(-)
DO型	0.27	1.44	0.18	0.79	6.40 1 0.74 0 0.15 0	. 88

【化6】

Freundlichの式

$X/M = KC^{1/n}$

X:ベンジルアルコールの吸着量 mg

M: 一次層間化合物 g

C:平衡濃度 mmol/1

k, n:定数

4. 二次層間化合物の合成〔その2〕 (一次層間化合物 への各種無電荷有機化合物のインターカレーション)

(1) 被吸着物

リナロール $\{(CH_3)_2CCHCH_2CH_2C(OH)(CH_3)_1CHCH_2\}$ 、フェノール $\{C_6H_5(OH)\}$ 、 $p-クレゾール <math>\{(CH_3)_1C_6H_4(OH)\}$ 、バニリン $\{(CHO)_1C_6H_3(OCH_3)_1C_6H_3(OCH_3)\}$ $\{(CHO)_1C_6H_3(OCH_3)_1C_6H_1\}$ $\{(C_6H_1C_6H_2CH_2CH_1C_6H_3(OCH_3)_1C_6H_1C_6H_3(OCH_3)_1C_6H_1C_6H_3(OCH_3)_1C_6H_1C$

H)] 、および比較のためペンジルアルコール(C_6H_5 CH_2OH)を用いた。

(2)吸着物

- (1) 有機アニオン濃度50mmo1/1で合成したLA型の一次層間化合物を用いた。吸着実験は、初期濃度を50mmo1/1とし、それ以外は3と同じように行った。
- (II) 吸着量の分析は、3. と同じようにUV光度計を用いた測定法でおこなった。
- (III)吸着量はいずれの場合も多かった。 3. で用いた一次層間化合物に比べてLAの保持量が多いため、ベンジルアルコールの吸着量は多くなった。これに比較して、他の無電荷有機化合物も同じ程度に吸着されることがわかった(表2参照)。
- (IV) それぞれ得られた二次LDHはX線回折によって 調べた結果、3. と同じく一次LDHの場合に比較して その層間距離や構造が変化していないことがわかった。 【表2】

表2 一次層間化合物 (LA型) による各種無電荷有機化合物の吸着

被吸着物	吸着量 (mg/g一次層間化合物)
リナロール	196
フェノール	68.5
pークレゾール	183
パニリン	75.0
ベンジルアルコール	75.8

[0006]

【効果】本発明の層間化合物は、電荷を有していない成分、特に薬効成分やにおい成分のような微量成分であっても、その層間にインターカレートすることができるので、これら成分の分離等に有用である。また、徐放性のにおい成分や薬効成分を選択してその層中に含有せしめた層間化合物は、従来の包接化合物と同様に、これら成分を徐々に放出可能な組成物を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】Mg-A1系炭酸型LDHの結晶構造を模式的に示す図である。

【図2】Mg-A1系炭酸型LDHおよびその熱分解物のX線回折の結果を示す図である。

【図3】Mg-A1系炭酸型LDHの熱分析の結果を示す図である。

【図4】Mg-Al系炭酸型LDHの合成、LDH熱分解物の生成工程を示す図である。

【図5】Mg-A1系炭酸型LDHの熱分解物による有機アニオンのインターカレーション(一次層間化合物の合成)の工程を示す図である。

【図6】Mg-A1系炭酸型LDHの熱分解物による有機アニオンの等温吸着線(25℃)を示す図である。

【図7】LA型Mg-A1系炭酸型LDHのX線回折を 示す図である。

【図8】DO型Mg-A1系炭酸型LDHのX線回折を示す図である。

【図9】DB型Mg-A1系炭酸型LDHのX線回折を示す図である。

【図10】BS型LDHのX線回折を示す図である。

【図11】LA型、DO型、BS型およびDB型Mg-

Al系炭酸型LDHの熱分析の結果のTG図である。

【図12】LA型、DO型、BS型およびDB型Mg-A1系炭酸型LDHの熱分析の結果のDTA図である。 【図13】LA型、DO型、BS型およびDB型Mg-A1系炭酸型一次層間化合物のIRスペクトル図であ

【図14】一次層間化合物へのベンジルアルコールのインターカレーション(二次層間化合物の合成)工程を示す図である。

【図15】一次層間化合物及びOSによるベンジルアルコールの等温吸着線(25℃、吸着量単位mg/g)を示す図である。

【図16】一次層間化合物及びOSによるベンジルアルコールの等温吸着線(25℃、吸着量単位mmo1/mo1)を示す図である。

【図17】一次層間化合物及びOSによるベンジルアルコールの等温吸着線(25℃、吸着量単位mmo1/A1mo1)を示す図である。

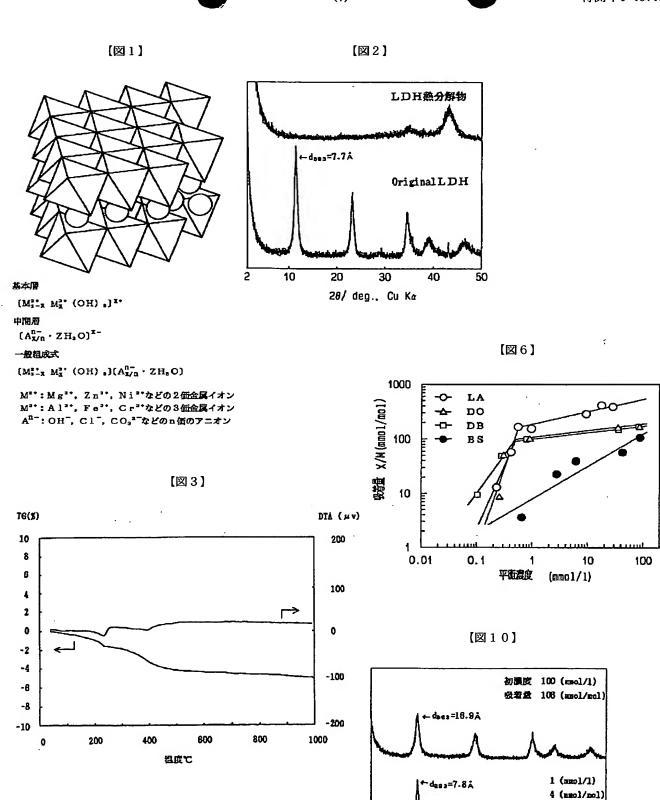
【図18】LA型LDHにベンジルアルコールを吸着させた生成物のX線回折を示す図である。

【図19】DO型LDHにペンジルアルコールを吸着させた生成物のX線回折を示す図である。

【図20】DB型LDHにベンジルアルコールを吸着させた生成物のX線回折を示す図である。

【図21】BS型LDHにベンジルアルコールを吸着させた生成物のX線回折を示す図である。

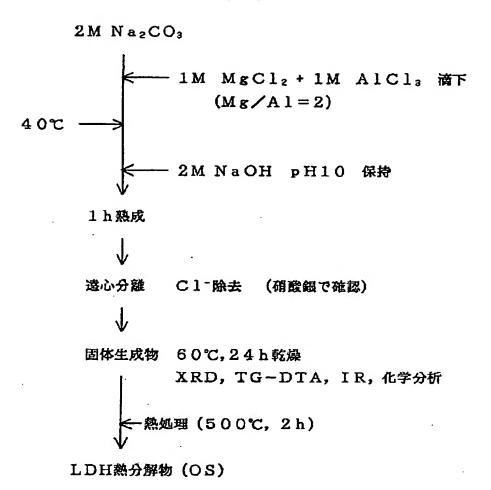
【図22】2次層間化合物の層中で、有機アニオンがミセルを形成した状態、および該ミセル間のすき間にベンジルアルコールが取り込まれている状態を模式的に示す図である。

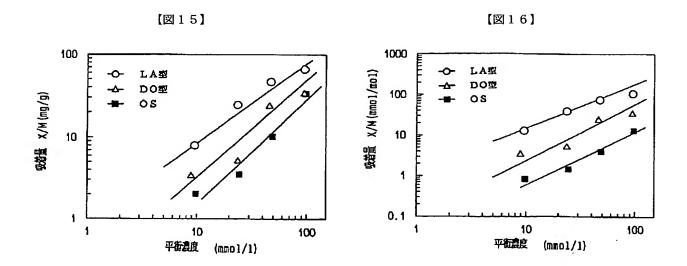


10

20

30 2θ/ deg., Cu Kα [図4]





【図5】



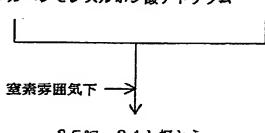
・ラウリン酸ナトリウム

0.2g添加

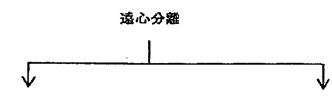
・ドデシル硫酸ナトリウム

ペンゼンスルホン酸ナトリウム

・ドデシルペンゼンスルホン酸ナトリウム



25℃, 24h振とう



上澄み液

·TOC

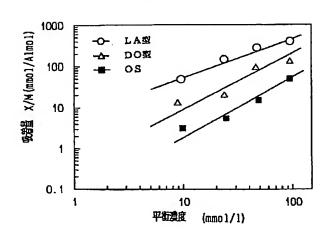
吸着量測定

固体生成物

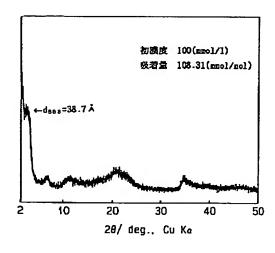
60℃, 24h真空乾燥

XRD, TG-DTA, IR

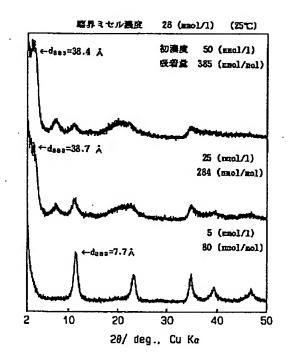




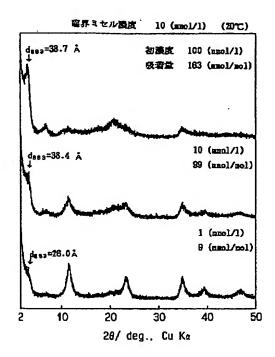
【図18】



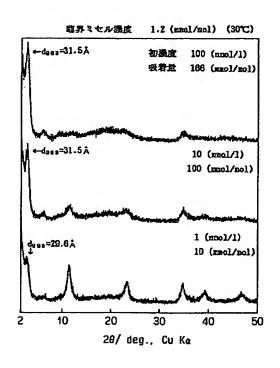
【図7】



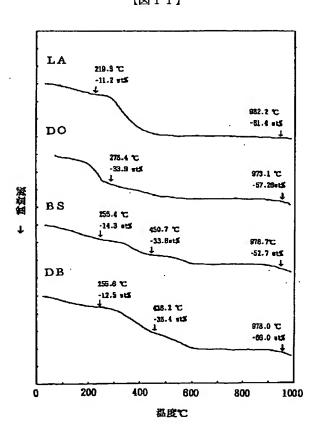
【図8】



【図9】

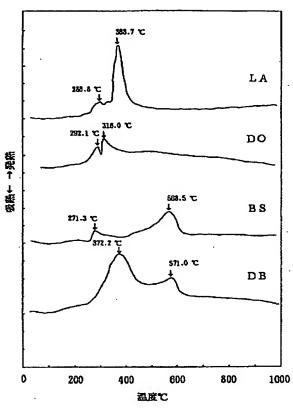


【図11】

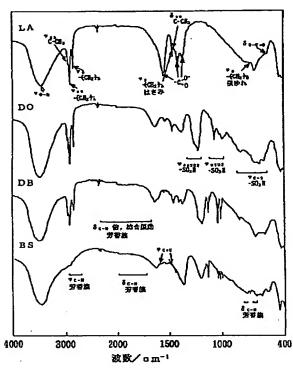


【図12】





吸着量測定

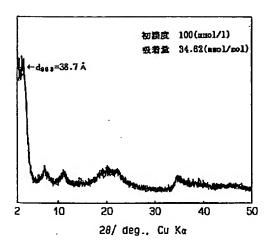


【図13】

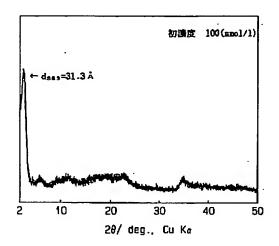
【図14】

XRD, TG-DTA, IR

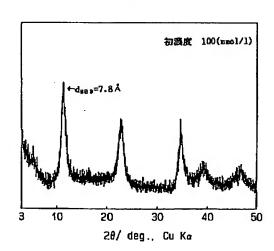
【図19】



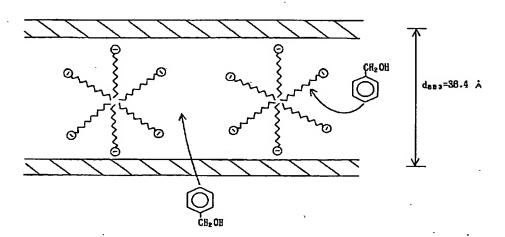
【図20】



[図21]



【図22】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵ 識別記号 庁内整理番号 FΙ C 0 1 G 51/00 Α

技術表示箇所

В